

**ДИССОЦИАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ МОЩНЫМ
ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ****Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, В. Я. Панченко***(Москва)*

Для модели ангармонических осцилляторов исследована кинетика неравновесной диссоциации молекул при возбуждении колебаний мощным инфракрасным излучением. Проанализирован случай, когда в формировании колебательной функции распределения на верхних уровнях основную роль играет обмен колебательными квантами при столкновении с молекулами в нижних состояниях. Для различных режимов возбуждения получены зависимости «колебательной температуры» и константы скорости неравновесной диссоциации от вероятности оптической накачки. Результаты сопоставляются с аналогичными расчетами для гармонической модели.

1) Среди физических методов стимулирования химических процессов наиболее перспективным является воздействие на молекулы лазерного излучения. Возможность такого воздействия может быть продемонстрирована на примере одной из наиболее простых реакций — реакции диссоциации двух или многоатомных молекул. В этой области получен ряд интересных экспериментальных и теоретических [1-11] результатов. Во всех случаях (за исключением [2]) при теоретическом анализе кинетики неравновесной диссоциации молекул под действием инфракрасного лазерного излучения рассматривалась молекулярная модель обрезанного гармонического осциллятора. В работе [2] для ангармонической модели осцилляторов Морзе рассчитаны скорости неравновесной диссоциации двухатомных и многоатомных молекул в условиях селективного «разогрева» колебаний, т. е. при низкой газовой температуре и большом запасе колебательной энергии. Однако в [2] не затрагивались вопросы, непосредственно связанные с оптической накачкой энергии в колебательные степени свободы, и не исследовалась зависимость скорости диссоциации от мощности поглощаемого молекулами излучения.

При подготовке этой статьи к печати появилась статья [11], где в диффузионном приближении проанализирована диссоциация под действием лазерного излучения двухатомных ангармонических молекул. В [11] рассмотрен частный случай, когда уход энергии из системы определяется только процессом диссоциации.

Цель данной работы — проанализировать поведение неравновесной функции распределения колебательной энергии в процессе диссоциации и найти скорость диссоциации при каскадном и многоквантовом возбуждении молекулярных колебаний лазерным излучением. В отличие от предыдущих работ авторов [7,8] здесь рассматривается ангармоническая молекулярная модель и выясняется роль ангармоничности в процессе диссоциации молекул, возбуждаемых излучением.

Для описания кинетики неравновесной диссоциации примем следующую модель:

1) молекулы представляются в виде ангармонических осцилляторов Морзе;

2) при поглощении лазерного излучения могут иметь место либо колебательные переходы $i-1 \rightleftharpoons i$ с вероятностью $W_{i-1,i} = W_{i,i-1} = iW_{10}$, $i = 1, 2, \dots, k$ (каскадное возбуждение колебаний до уровня k), либо переход $i=0 \rightleftharpoons i=k$ с вероятностью $W_{0k} = W_{k0}$ (многоступенчатое возбуждение). Здесь i — колебательное квантовое число; значение k определяется условиями возбуждения и соотношениями между частотой лазерного излучения и частотой колебаний осциллятора;

3) в процессе диссоциации температура газа T считается постоянной. Такое предположение оправдано тем, что в дальнейшем рассматривается возможность осуществления неравновесной диссоциации за времена, меньшие времени перехода энергии из колебательных на поступательные степени свободы, т. е. за времена, в течение которых газ не успевает нагреться;

4) вращательная релаксация считается закончившейся и не рассматривается;

5) колебательная релаксация в системе обуславливается одноквантовым колебательно-колебательным обменом ($v-v$ -процессы) с вероятностями $Q_{i+1,i}^{j,j+1}$ и одноквантовым колебательно-поступательным энергетическим обменом ($v-t$ -процессы) с вероятностями $P_{i+1,i}$;

6) исследуемый молекулярный газ считается слабо разбавленным другими газами, так что для уровней $i < i^*$ всегда $\beta Q_{i,i-1}^{01} > P_{i,i-1}$. Уровень i^* определяется из условия $\beta Q_{i^*,i^*-1}^{01} \approx P_{i^*,i^*-1}$, где множитель β приближенно учитывает вклад уровней $j > 1$ в вероятность перехода $i \rightarrow i-1$ при колебательном обмене (см. [2] и формулу (2.3));

7) диссоциация молекул происходит с некоторого уровня $m > k$.

Указанная модель аналогична рассмотренной в работах [7,8] и отличается от последней учетом ангармоничности молекулярных колебаний. В общем случае ангармоничность существенно усложняет физическую картину колебательной релаксации и неравновесной диссоциации. Поэтому в дальнейшем, чтобы получить результаты в наглядной аналитической форме, примем дополнительное условие $m < i^*$. Поскольку согласно 6) при $i < i^*$ всегда $\beta Q_{i,i-1}^{01} > P_{i,i-1}$, то условие $m < i^*$ означает, что во всей области $i < m$ $v-t$ -процессы не оказывают влияния на вид колебательной функции распределения и могут лишь определять общий запас колебательной энергии в системе.

Такая модель неравновесной диссоциации для системы обрезанных ангармонических осцилляторов сужает класс рассматриваемых систем и не пригодна для анализа столкновительной диссоциации двухатомных молекул с высоких граничных уровней, ибо в этом случае для уровней i у границы диссоциации из-за малой величины колебательных квантов всегда $P_{i,i-1} \gg \beta Q_{i,i-1}^{01}$. Однако для анализируемого ниже практически важного случая низких (порядка комнатных) газовых температур такая диссоциация часто интереса не представляет, как как она идет с малой скоростью. Физически это связано с тем, что, несмотря на возможность селективного разогрева колебаний, из-за существенных на верхних уровнях $v-t$ -процессов, населенность их будет определяться главным образом газовой температурой и поэтому при малых T будет резко падать при переходе к граничному уровню. В принятой модели обрезанных ангармонических осцилляторов с граничным уровнем $m < i^*$ заселенности верхних состояний при разогреве колебаний излучением могут быть достаточно велики, что обеспечивает большую скорость диссоциации.

Принятая модель может описывать диссоциацию многоатомных молекул, если распад их происходит со сравнительно невысокого уровня за счет преддиссоциации, а также диссоциацию двухатомных и многоатомных

молекул, когда переход их в непрерывный спектр с уровня $m < i^*$ осуществляется каким-либо специальным способом (например, фотодиссоциацией).

Для определения зависимости скорости неравновесной диссоциации от мощности поглощаемого излучения необходимо решить систему газокинетических уравнений для заселенностей x_i колебательных уровней i . При сделанных предположениях 1), 2), 4) — 7) ее можно записать в виде

$$(1.1) \quad \frac{1}{N} \frac{dx_i}{dt} = P_{i+1,i} y_{i+1} - (P_{i,i+1} + P_{i,i-1}) y_i + P_{i-1,i} y_{i-1} + G_i - P_{md} x_m \delta_{im} + \\ + \left(\sum_j Q_{i+1,i}^{j,j+1} y_j \right) y_{i+1} - \sum_j (Q_{i,i+1}^{j+1,j} y_{j+1} + Q_{i,i-1}^{j,j+1} y_j) y_i + \\ + \left(\sum_j Q_{i-1,i}^{j+1,j} y_{j+1} \right) y_{i-1}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, m$$

Здесь $y_i = x_i / N$ — относительная заселенность i -го колебательного уровня молекул газа с общей концентрацией N , P_{md} — вероятность перехода молекул в непрерывный спектр с уровня m , δ_{im} — символ Кронекера, G_i описывает изменение заселенностей под действием поглощаемого излучения при каскадном 1) и многоквантовом 2) возбуждениях и соответственно имеет вид

$$(1.2) \quad G_i = \begin{cases} [(1 - \delta_{ik})(i + 1) y_{i+1} - (1 - \delta_{ik}) y_i - i y_i + i y_{j-1}] W_{10} \\ [(y_k - y_0) \delta_{i0} - (y_k - y_0) \delta_{ik}] W_{k0} \end{cases}$$

Для решения (1.1) необходимо знать зависимость вероятностей Q_{sd}^{pq} и P_{sd} от номера колебательного уровня. Обычно для нахождения этой зависимости ангармоничность учитывается лишь при вычислении экспоненциальных множителей, дающих наиболее существенную зависимость от энергии перехода. В этом случае имеем

$$(1.3) \quad Q_{i+1,i}^{j,j+1} = Q_{10}^{01} (i + 1)(j + 1) e^{\delta_{vv}(i-j)}, \quad P_{i+1,i} = P_{10} (i + 1) e^{i \delta_{vt}}$$

Здесь $\delta_{vv} = 0.427 l_{vv} (\mu_{vv} / T)^{1/2} \Delta E - \Delta E / T$; μ — приведенная масса сталкивающихся молекул в ат. ед.; l — характерная постоянная в экспоненциальном потенциале межмолекулярного взаимодействия в Å ; ΔE — выраженная в градусах ангармоничность молекулы ($\Delta E = \omega_e \chi_e$, где ω_e и χ_e — спектроскопические постоянные молекулы). Для δ_{vt} выражение аналогичное, однако μ и l могут быть иными, если $v - t$ процессы определяются столкновениями с примесным газом. Вероятности обратных переходов определяются из принципа детального равновесия.

Умножая (1.1) на i и суммируя по всем i , получим уравнение для запаса колебательных квантов α , приходящихся на одну молекулу

$$(1.4) \quad d\alpha / dt = \alpha - \alpha_T / \tau_{vt}^{\alpha} - (m - \alpha) K_d + F$$

Здесь α_T — равновесный запас квантов при температуре T ; $K_d = P_{md} y_m$ — константа скорости неравновесной диссоциации; τ_{vt}^{α} — время релаксации колебательной энергии за счет $v - t$ процессов для ангармонической модели; F — скорость возбуждения квантов за счет поглощения излучения, при многоквантовом 1) и каскадном 2) возбуждениях равная соответственно

$$(1.5) \quad F = \begin{cases} kW_{k0} (y_0 - y_k) \\ W_{10} \left(-ky_k + \sum_{i=0}^{k-1} y_i \right) \end{cases}$$

Величина τ_{vt}^a в общем случае зависит от α и может существенно отличаться от соответствующего времени релаксации для гармонической модели. Для произвольного неравновесного запаса α значение τ_{vt}^a вычислено в [12]. При сравнительно небольшом отклонении от равновесия τ_{vt}^a имеет вид [12,13]

$$(1.6) \quad \tau_{vt}^a = \tau_{vt}^h [1 - \alpha (e^{\delta vt} - 1)]^2$$

В дальнейшем везде для определения τ_{vt}^a будет использоваться выражение (1.6). Оно получено для небольших отклонений от равновесия в предложении больцмановского [13] или триноровского [12] вида колебательной функции распределения. В последнем случае

$$(1.7) \quad y_i^T = y_0 \exp \left\{ - \left[\frac{E_1}{T_1} - \frac{\Delta E}{T} (i-1) \right] i \right\}$$

где $T_1 = E_1 / \ln(y_0 / y_1)$ — «колебательная температура» первого уровня, определяемая общим неравновесным запасом колебательной энергии системы. В зависимости от i эта функция имеет минимум, приходящийся на уровень

$$(1.8) \quad i_{\min} = \frac{T}{T_1} \frac{E_1}{2\Delta E} + \frac{1}{2}$$

В реальных условиях при сильном отклонении от равновесия на уровнях $i > i_{\min}$ функция распределения за счет действия $v-t$ -процессов принимает вид пологого плато, наличие которого может существенно увеличить скорость релаксации энергии и сделать несправедливым выражение (1.6) [12]. Чтобы в анализируемой здесь модели это плато отсутствовало, достаточно выполнение условия

$$(1.9) \quad i_{\min} \geq m$$

Таким образом, при заданном граничном уровне m неравенство (1.9) определяет максимальное значение T_1 , а следовательно, и максимальное α , при котором еще справедливо (1.6). Кроме того, для многих режимов возбуждения (при слабой оптической накачке, когда $W_{10}; W_{k0} \ll Q_{10}$, и при сильной накачке, когда $W_{10}; W_{k0} \gg Q_{10}$ и $kE_1 / T_1 \ll 1$) условие (1.9) позволяет получить простую зависимость запаса квантов α и величины y_0 от колебательной температуры T_1 . С хорошей точностью эта зависимость представляется формулами, совпадающими с аналогичными выражениями для модели гармонического осциллятора

$$(1.10) \quad \alpha = \exp \left(- \frac{E_1}{T_1} \right) / \left[1 - \exp \left(- \frac{E_1}{T_1} \right) \right], \quad y_0 = \left[1 - \exp \left(- \frac{E_1}{T_1} \right) \right]^{-1}$$

Рассмотрение случая слабого отклонения от равновесия (условие (1.9)) дает возможность получить аналитические выражения для колебательной функции распределения и скорости диссоциации.

2. Рассмотрим импульс излучения прямоугольной формы с длительностью $\tau_i > \tau_d \sim 1 / K_d$. Как и в [7,8], предположим, что для характерного времени $\tau_\alpha \approx \alpha / |d\alpha / dt|$ релаксации запаса квантов α справедливо соотношение

$$(2.1) \quad \tau_\alpha \ll \tau_d$$

Поскольку согласно (1.4) $\tau_\alpha \sim \min [\tau_{vt}^a; (\alpha / m) 1 / K_d]$ и, кроме того, обычно $\alpha \ll m$, то (2.1) выполняется во многих практически интересных случаях. Исключение составляет лишь мощное (с вероятностями W_{10} ;

$W_{k0} \gg Q_{10}^{01}$) возбуждение до уровней $k \sim m$ и случай малых m . При этих режимах $\alpha / m \approx 1$ и может оказаться, что $\tau_d \sim \tau_\alpha$.

При выполнении (2.4) на временном интервале $\tau_\alpha \ll \Delta t \ll \tau_d$ можно считать $d\alpha / dt = 0$ и заселенности $x_i(t)$ искать в виде (см. [7,8])

$$(2.2) \quad x_i(t) = N(t) y_i, \quad \sum_{i=0}^m y_i = 1$$

Для молекул на i -м возбужденном уровне при небольшом отклонении от равновесия из $v-v$ -процессов наибольшую роль играет обмен при столкновении с молекулами на нижних уровнях, где имеет место распределение (1.7). Поэтому, используя (1.7) в качестве нулевого приближения, можно линеаризовать нелинейную часть уравнений (1.1), описывающую изменение числа частиц на i -м уровне за счет $v-v$ -процессов. Приближенное вычисление сумм в этом случае дает [2]

$$(2.3) \quad \sum_{j=0}^m Q_{i+1,i}^{j,j+1} y_j \approx \beta Q_{i+1,i}^{01}, \quad \beta = \frac{1 - \exp(-E_1/T_1)}{[1 - \exp(\delta_{vv} - E_1/T_1)]^2}$$

Линеаризованную таким способом систему уравнений баланса для заселенностей с учетом соотношения (2.2) можно решить методом двойного суммирования [2,7,8]. В результате для колебательной функции распределения получаем выражения:

при многоквантовом возбуждении

$$(2.4) \quad \begin{aligned} y_n &= (-K_d - W_{k0} y_k + W_{0k} y_0) y_n^T f_n (\beta Q_{10})^{-1} + y_n^T \quad (0 \leq n \leq k) \\ y_n &= -K_d y_n^T (f_n - f_k) \beta Q_{10}^{-1} + (y_k / y_k^T) y_n^T \quad (k+1 \leq n \leq m) \end{aligned}$$

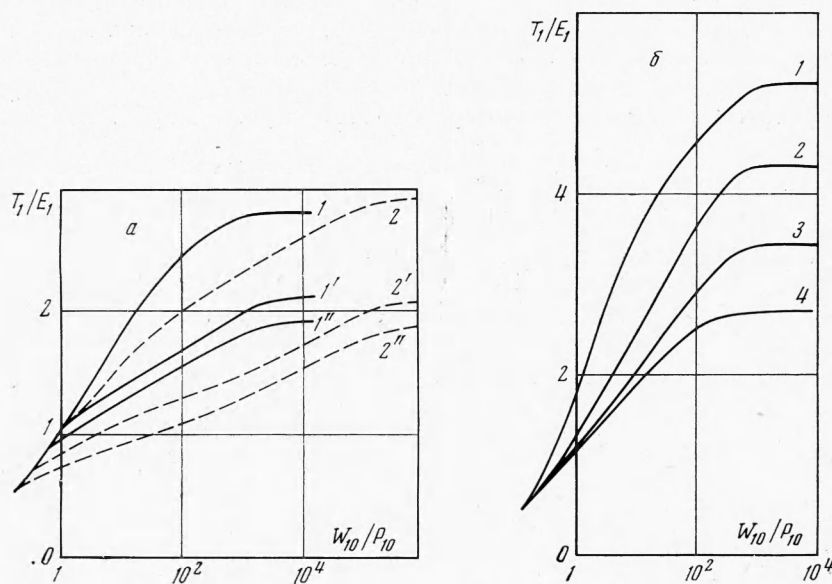
при каскадном возбуждении

$$(2.5) \quad \begin{aligned} y_n &= -K_d y_n^T \varphi_n \sum_{i=1}^n [i y_i^T \varphi_i (\beta Q_{10} e^{-(i-1)\delta} + W_{10})^{-1} + y_n^T \varphi_n \quad (0 \leq n \leq k) \\ y_n &= -K_d y_n^T (f_n - f_k) (\beta Q_{10})^{-1} + (y_k / y_k^T) y_n^T \quad (k+1 \leq n \leq m) \\ f_n &= \sum_{i=1}^n [i e^{-(i-1)\delta_{vv}} y_i^T]^{-1} \\ \varphi_i &= \prod_{j=1}^i \left[\beta Q_{10} \exp(-j\delta_{vv}) + W_{10} \exp\left(\frac{E_j}{T_1} - j \frac{2\Delta E}{T}\right) \right] \times \\ &\times [\beta Q_{10} \exp(-j\delta_{vv}) + W_{10}]^{-1} \end{aligned}$$

Как видно из (2.4) и (2.5), в газе, диссоциирующем под действием излучения, колебательная функция распределения отличается от триноровской (1.7). Используя (2.4) и (2.5) и учитывая, что $K_d = P_{m0} y_m$, можно найти константу скорости диссоциации K_d . Для наиболее часто встречающегося случая $P_{m0} \gg Q_{m,m-1}^{01}$ имеем для многоквантового и каскадного возбуждений соответственно

$$(2.6) \quad \begin{aligned} K_d &= \beta Q_{10} \left(1 + \frac{W_{0k}}{\beta Q_{10}} f_k \right) \left[\left(1 + \frac{W_{k0}}{\beta Q_{10}} y_k^T f_k \right) f_m \right]^{-1} \\ K_d &= \beta Q_{10} \varphi_k \left[f_m - f_k + \varphi_k \sum_{i=1}^k i y_i^T \varphi_i \left(e^{-(i-1)\delta_{vv}} + \frac{W_{10}}{\beta Q_{10}} \right) \right] \end{aligned}$$

Формулы (2.4) — (2.6) по своей структуре близки к соответствующим выражениям для модели гармонических осцилляторов [7,8]. В них, однако, в качестве неискаженной оптической накачки и диссоциацией функции распределения вместо бoльцмановской фигурирует функция (1.7) и, кроме того, учитываются множителями типа $\exp[-(i-1)\delta_{vv}]$ влияние ангармоничности на вероятность колебательного обмена. Соотношения (2.6) совместно с уравнением (1.4) и формулами (1.5), (1.6), (2.3) определяют зависимость константы K_d и «температуры» T_1 от вероятности оптического возбуждения молекул. По этим формулам в предположении, что



Фиг. 1

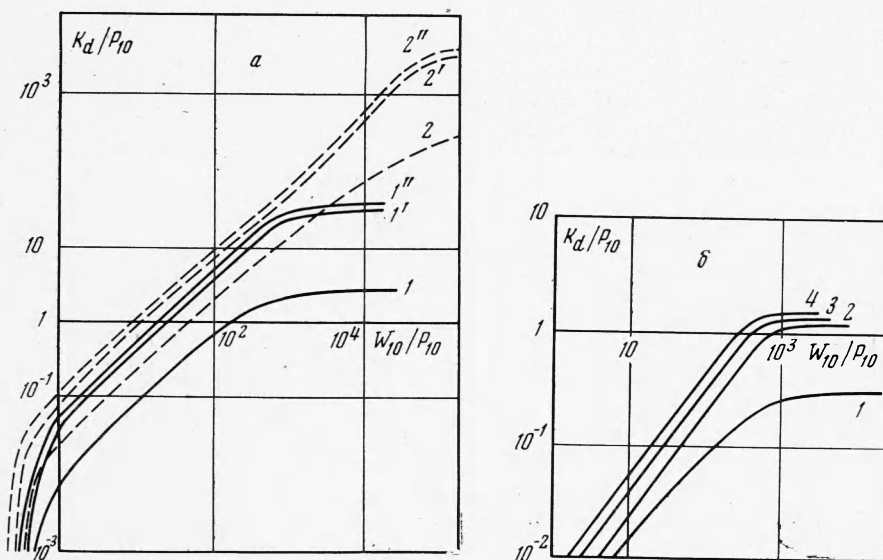
$\alpha_T \ll \alpha$ (т. е. температура газа $T < T_1$), были рассчитаны зависимости T_1 и K_d от вероятности W_{10} при $k = 1$ и различных значениях параметров Q_{10}/P_{10} , m , $\Delta E/T$ и $\delta_{vv} \approx \delta_{vt}$.

Результаты по зависимости колебательной температуры T_1/E_1 от безразмерной вероятности оптической накачки W_{10}/P_{10} представлены на фиг. 1, 2, где для сравнения приведены также данные аналогичных расчетов для модели гармонических осцилляторов [7,8]. Для кривых 1, 1', 1'' (фиг. 1, а) $k = 1$, $m = 15$, $Q_{10}/P_{10} = 10^2$, для кривых 2, 2', 2'', $Q_{10}/P_{10} = 10^4$. Величина $\Delta E/T = 3 \cdot 10^{-2}$ для кривых 1', 2' и $\Delta E/T = 4 \cdot 10^{-2}$ для кривых 1'' и 2''. Величина $\delta_{vv} \approx \delta_{vt} = 2.7 \cdot 10^{-1}$ для 1', 2' и $2.6 \cdot 10^{-1}$ для 1'' и 2''. Кривые 1, 2 соответствуют гармонической модели. Значения параметров для кривых на фиг. 1, б таковы: $k = 1$, $m = 40$, $Q_{10}/P_{10} = 10^2$, $\Delta E/T = (4, 5, 7) \cdot 10^{-3}$ для кривых 2, 3, 4 соответственно. Кривая 1 соответствует гармонической модели. Номера кривых на фиг. 2, а, б соответствуют тем же значениям параметров, что и на фиг. 1, а, б.

Как видно из этих фигур, величины T_1/E_1 и особенно K_d/P_{10} для ангармонических осцилляторов в некотором диапазоне вероятностей оптической накачки могут значительно отличаться от соответствующих значений для гармонической модели. Так, например, для молекулы BCl_3 ($k = 1$, $m \approx 40$, $E_1 \approx 1440^\circ \text{K}$, $\Delta E/T \approx 7 \cdot 10^{-3}$, $\delta_{vv} \approx \delta_{vt} \approx 6.3 \cdot 10^{-2}$)

для достижения режима $K_d / P_{10} \approx 1$ необходимо значение $W_{10} / P_{10} \approx 10^2$ (при $Q_{10} / P_{10} \approx 10^4$), $2 \cdot 10^2$ (при $Q_{10} / P_{10} \approx 10^2$), что в пересчете на интенсивность излучения I CO₂-лазера [8] при давлениях $p \gg 10$ мм рт. ст. составляет соответственно $\approx 0.7, 10^2$ $вт/см^2 \cdot (мм \text{ рт. ст.})^2 p^2$.

В гармонической модели для первого случая $I \approx 4$ $вт/см^2 \cdot (мм \text{ рт. ст.})^2 \cdot p^2$, а при $Q_{10} / P_{10} = 10^2$ указанный режим осуществить невозможно. Чтобы получить явную зависимость T_1 и K_d от W_{k0} (или W_{10}) и параметров Q_{10} / P_{10} , m , $\Delta E / T$, δ_{vv} и δ_{vt} , упростим (1.4) — (1.6), (2.3), (2.6), рассматривая различные случаи режима слабой ($W_{10}; W_{k0} \ll Q_{10}$) и сильной $W_{10}; W_{k0} \gg Q_{10}$) накачки.



Фиг. 2

3. Рассмотрим диссоциацию при слабой оптической накачке ($W_{10}; W_{k0} \gg Q_{10}$). В этом случае выражения (2.6), определяющие зависимость K_d от $T_1, Q_{10}, m, \Delta E / T$ при многоквантовом и каскадном возбуждениях, принимают вид

$$(3.1) \quad K_d = \beta Q_{10} f_m^{-1}$$

Связь T_1 и W_{k0} (W_{10}) определяется соотношениями (1.2) — (1.4), (1.8) с учетом того, что $\alpha \ll m, d\alpha / dt = 0$. Дальнейшее упрощение (1.2) — (1.4) и получение зависимости K_d и T_1 от W_{10} (W_{k0}) становится возможным, если, следуя [7,8], рассмотреть случай больших и малых температур T_1 . Так, при малых $T_1 / E_1 < 1$, считая запас квантов не зависящим от скорости диссоциации (т. е. пренебрегая вторым слагаемым в правой части (1.2)), получаем

$$(3.2) \quad K_d \approx Q_{10} m \left(\frac{A_k}{P_{10}} \right)^m \exp(\eta_m), \quad \frac{E_1}{T_1} \approx \ln \left(\frac{P_{10}}{A_k} \right)$$

Здесь $\eta_m = (\Delta E / T) m^2 - m\delta_{vv}$, $A_k = kW_{k0}$ для многоквантового возбуждения и $A_k = W_{10}$ для каскадного возбуждения. Как видно из (3.2), при увеличении мощности накачки температура T_1 и константа скорости диссоциации K_d быстро растут. Начиная с некоторого значения W_{k0} (или W_{10}), величина K_d может стать такой, что уход колебательной

энергии из системы будет обуславливаться в основном диссоциацией, т. е. вторым слагаемым в правой части (1.2). В этом случае из (1.2) — (1.4), (3.1) имеем

$$(3.3) \quad K_d \approx \frac{1}{m} A_k, \quad E_1/T_1 \approx \frac{1}{m} \ln \left(m^2 \frac{Q_{10}}{A_k} \right) + \frac{\eta_m}{m}$$

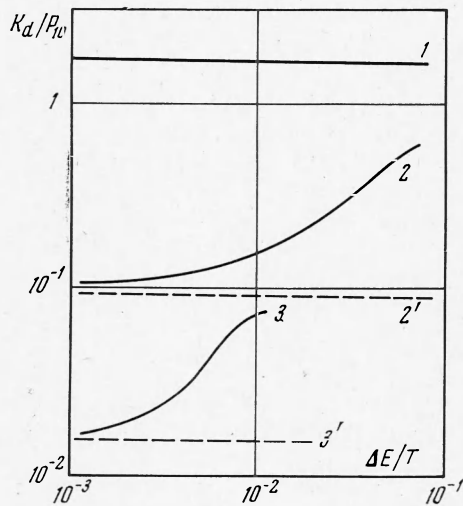
Значения $W_{k_0}^*$ (или W_{10}^*) и T_1^* , при которых режим (3.2) переходит в (3.3), можно найти, используя (3.1) и считая одинаковыми первое и второе слагаемые в правой части (1.2)

$$(3.4) \quad \frac{E_1}{T_1^*} = \frac{1}{m+1} \left[\eta_m + \ln \left(\frac{Q_{10}}{P_{10}} m^2 \right) \right], \quad A_{k_0}^* = P_{10} \exp \left[\eta_m + \frac{E_1}{T_1^*} (1-m) \right]$$

Формулы (3.2), (3.3) при $\eta_m = 0$ переходят в соответствующие выражения для гармонической модели [7,8]. Поскольку для ангармонических осцилляторов часто $|\eta_m| \gg 1$, то температура T_1 в случае (3.3) и скорость диссоциации в случае (3.2) могут значительно отличаться от выражений, рассчитанных для гармонической модели (см. также фиг. 1, 2). Здесь и в дальнейшем сопоставляются обрезанные ангармонические и гармонический осцилляторы, имеющие одинаковые значения E_1 и m . Следовательно, энергия диссоциации у ангармонического осциллятора всегда меньше, чем у сопоставляемого гармонического.

Физически изменение в $\exp(\eta_m)$ раз константы скорости диссоциации в (3.2) при учете ангармоничности связано с изменением потока частиц с уровня $m-1$ на граничный уровень m , что обусловлено увеличением заселенности уровня $m-1$ в $\exp(m^2 \Delta E/T)$ раз и уменьшением вероятности перехода $Q_{m-1,m}^{01}$ в $\exp(-\delta_{vv} m)$ раз. На величину $\exp(\eta_m)$, а следовательно, и на скорость диссоциации в случае (3.2) может сильно влиять газовая температура. Так, например, для молекулы BCl_3 , используемой в экспериментах по диссоциации молекул в поле излучения CO_2 -лазера при $T = 500$ и 300°K , соответственно имеем $\exp(\eta_m) = 40, 4 \cdot 10^3$. В связи с этим, как было отмечено в [2], появляется возможность дополнительно управлять скоростью неравновесной диссоциации, изменяя температуру газа. Зависимость K_d от $\Delta E/T$ при фиксированном значении $W_{10}/P_{10} = 10$ иллюстрирует фиг. 3. Значения параметров на фиг. 3 таковы: $Q_{10}/P_{10} = 10^2$, $\delta_{vv} \approx \delta_{0k} = 10^{-1}$, $m = 5, 15, 40$ для кривых 1, 2 и 2', 3 и 3' соответственно. Прямые линии соответствуют гармонической модели.

При $W_{k_0} \gg W_{k_0}^*$ ($W_{10} \gg W_{10}^*$), когда имеет место (3.3), учет ангармоничности не меняет K_d и приводит к значениям T_1 , немного отличающимся от колебательной температуры гармонических осцилляторов (см. (3.3) и фиг. 1, а, 2, а). Это обусловлено тем, что скорость диссоциации определяется скоростью накачки энергии в колебательную степень свободы и, следовательно, пропорциональна W_{k_0} (W_{10}) и не зависит от вида колебательной функции распределения.



Фиг. 3

При большой колебательной температуре $T_1 > E_1$ явную зависимость K_d от W_{k0} (или W_{10}) получить не удастся. Если при этом диссипация колебательной энергии из системы определется только $v-t$ -процессами, то для K_d удобно пользоваться формулой (3.1), а зависимость T_1 от W_{k0} (или W_{10}) находить из соотношений

$$(3.5) \quad B_k \approx P_{10} (E_1/T_1 - \delta_{vt})^{-2} \left[E_1/T_1 - (k-1) \frac{\Delta E}{T} \right]^{-1}, \quad k \frac{E_1}{T_1} \ll 1$$

где $B_k = k^2 W_{k0}$ при многоквантовом возбуждении и $B_k = k(k+1)W_{10}/2$ при каскадном возбуждении.

В случае, когда можно пренебречь $v-t$ -процессами и считать, что ход энергии из системы обусловлен только диссоциацией, получаем

$$(3.6) \quad K_d \approx \frac{1}{m} B_k \frac{E_1}{T_1} \left[\frac{E_1}{T_1} - (k-1) \frac{\Delta E}{T} \right]$$

$$B_k \approx Q_{10} m \frac{E_1}{T_1} \left(\frac{E_1}{T_1} - \delta_{vv} \right)^{-2} \left[\frac{E_1}{T_1} - (k-1) \frac{\Delta E}{T} \right]^{-1} f_m^{-1}$$

При $k(E_1/T_1) < 1$ функция f_m , входящая в (3.1), (3.6), имеет вид

$$(3.7) \quad f_m^{-1} \approx y_0 m \sqrt{\frac{4\Delta E}{\pi T}} \exp\left(\delta_{vt} - z^2 \frac{T}{\Delta E}\right) \times$$

$$\times \left[\Phi\left(m \sqrt{\frac{\Delta E}{T}} - z \sqrt{\frac{T}{\Delta E}}\right) - \Phi\left(\sqrt{\frac{\Delta E}{T}} - \sqrt{\frac{T}{\Delta E}} z\right) \right]^{-1}$$

где Φ — функция ошибок; $z = 1/2(\delta_{vv} + E_1/T_1)$.

Исходя из выражений (3.5) — (3.7), можно объяснить характер поведения K_d в зависимости от W_{10} на фиг. 2 в области, где $T_1/E_1 > 1$. Так, например, если при режиме (3.3), (3.6) в области $T_1/E_1 < 1$ гармоническая и ангармоническая модели дают одинаковые значения K_d в зависимости от W_{10} (см. (3.3)), то при $T_1/E_1 > 1$ эти значения начинают отличаться. Это обусловлено появлением в выражении для K_d множителей, содержащих параметр E_1/T_1 , и различием температур T_1 для обеих моделей.

4. Рассмотрим диссоциацию молекул при сильной оптической накачке ($W_{10}, W_{k0} \gg Q_{10}$). В этом случае достигается режим насыщения и величины K_d и T_1 становятся независимыми от интенсивности оптической накачки. Физически это связано с наличием «узкого места» для ввода энергии в колебательную степень свободы. Максимальная скорость ввода энергии определяется скоростью рассредоточения ее по всем колебательным уровням, т. е. вероятностью обмена. В режиме насыщения предельные значения K_d^{\max} и T_1^{\max} для рассматриваемой ангармонической модели и наиболее часто встречающегося случая $T_1^{\max} > E_1$ можно найти, действуя аналогично [7,8]. Приведем конечные результаты. Если диссоциация не влияет на предельный запас колебательных квантов, то K_d^{\max} определяем из (3.1), а T_1^{\max} из соотношения

$$(4.1) \quad \frac{T_1^{\max}}{E_1} = \left(C_k \frac{Q_{10}}{P_{10}} \right)^{1/2} \left[\frac{E_1/T_1^{\max} - \delta_{vt}}{E_1/T_1^{\max} - \delta_{vv}} \right]$$

где $C_k = k^2 \left/ \sum_{i=1}^k i^{-1} \right.$ для многоквантового возбуждения и $C_k = k(k+1)/2$

для каскадного возбуждения. В другом предельном случае, когда уход колебательной энергии из системы обусловлен диссоциацией, имеем

$$(4.2) \quad K_d^{\max} \approx Q_{10} \frac{C_k}{m} \frac{(E_1/T_1^{\max})^3}{(E_1/T_1^{\max} - \delta_{\text{вв}})^2}, \quad \frac{T_1^{\max}}{E_1} \approx \left(\frac{C_k}{m} f_m \right)^{1/2}$$

Помимо рассмотренной выше кинетики диссоциации для модели обрезанных ангармонических осцилляторов при небольшом отклонении от равновесия (условие (1.9)) представляет интерес анализ случая сильного отклонения от равновесия, а также исследование неравновесной диссоциации двухатомных молекул, когда переход их в непрерывный спектр происходит с граничных уровней, т. е. с уровней, на заселенность которых существенно влияют $v-t$ -процессы. В последнем случае функции распределения и скорость диссоциации могут быть получены по рассмотренной выше методике. Если диссипация колебательной энергии обуславливается диссоциацией, то для любого отклонения от равновесия и для любой модели при $k=1$, константу K_d с точностью до множителя порядка $2 \div 3$ можно оценить из формул (ср. (3.3), (3.6), (4.2)). В случае слабой ($W_{10} \ll Q_{10}$) и сильной ($W_{10} \gg Q_{10}$) оптических накачек получим соответственно

$$(4.3) \quad K_d \approx \begin{cases} \frac{h\nu}{D} W_{10} \\ \frac{h\nu}{D} Q_{10} \end{cases}$$

Здесь D — энергия диссоциации молекулы, ν — частота поглощаемого излучения. Такой вид K_d связан с тем, что при указанном режиме баланса колебательной энергии величина K_d слабо зависит от вида колебательной функции распределения и практически может быть оценена из условия равенства потоков энергии: поступающего в колебания от излучения и потока диссоциации (см. (1.4)). Такой режим неравновесной диссоциации двухатомных ангармонических молекул был проанализирован в [11].

Поступила 18 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Хозлов Р. В. Об управлении химическими реакциями путем резонансного фотовоздействия на молекулы. ЖЭТФ, 1970, т. 58, вып. 6.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры. ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 2.
3. Афанасьев Ю. В., Беленов Э. М., Маркин А. П., Полуэктов И. А. Неравновесная диссоциация молекул газа под действием резонансного лазерного излучения с учетом колебательно-колебательных столкновений. Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, вып. 8, стр. 462.
4. Карлов Н. В., Конев Ю. Б., Прохоров А. М. Об использовании лазеров для селективного разрыва химических связей. Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, вып. 3, стр. 178.
5. Летохов В. С., Макаров А. А. Кинетика возбуждения колебаний молекул инфракрасным лазерным излучением. ЖЭТФ, 1972, т. 63, вып. 6, стр. 2064.
6. Сафарян М. Н. Кинетика распада обрезанного гармонического осциллятора под действием интенсивного инфракрасного излучения. Теорет. и эксперим. химия, 1972, т. 8, вып. 4, стр. 445.
7. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика диссоциации молекул под действием лазерного излучения с частотой, кратной частоте молекулярных колебаний. Препринт ФИАН, 1973, № 28.
8. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика неравновесной диссоциации молекул при каскадном возбуждении колебаний лазерным излучением. ЖЭТФ, 1973, т. 65, вып. 3, стр. 894.

9. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Маркин Е. Н., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Стимулирование химических реакций лазерным излучением. ЖЭТФ, 1973, т. 64, вып. 2, стр. 485.
 10. Карлов Н. В., Карпов Н. А., Петров Ю. Н., Стельмах О. М. Диссоциация и просветление многоуровневого молекулярного газа под действием излучения мощного CO_2 -лазера. ЖЭТФ, 1973, т. 64, вып. 6.
 11. Афанасьев Ю. В., Беленов Э. М., Полуэктов И. А. Неравновесная диссоциация молекулярного газа под действием резонансного излучения лазеров инфракрасного диапазона. В сб. «Квантовая электроника», М., «Сов. радио», 1973, № 2.
 12. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов. ПМТФ, 1974, № 3.
 13. Лосев С. А., Шаталов О. Н., Ялович М. С. О влиянии ангармоничности на время релаксации при адиабатическом возбуждении и дезактивации колебаний молекул. Докл. АН СССР, 1970, т. 135, вып. 3.
-